



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 10/00, 4/654	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/18934 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Dezember 1991 (12.12.91)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00966 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Mai 1991 (24.05.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 17 661.4 1. Juni 1990 (01.06.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BÖHM, Ludwig [DE/DE]; Leonhardstraße 36, D-6234 Hattersheim am Main (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</td><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00966 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Mai 1991 (24.05.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 17 661.4 1. Juni 1990 (01.06.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BÖHM, Ludwig [DE/DE]; Leonhardstraße 36, D-6234 Hattersheim am Main (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00966 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Mai 1991 (24.05.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 17 661.4 1. Juni 1990 (01.06.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BÖHM, Ludwig [DE/DE]; Leonhardstraße 36, D-6234 Hattersheim am Main (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A POLY-1-OLEFIN (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLY-1-OLEFINS (57) Abstract <p>Poly-1-olefins, in particular polyethylene, are produced using a Ziegler catalyst whose transition metal constituents are produced by reacting a transition metal compound of titanium, zirconium, vanadium or chromium with a gel-like dispersion of a magnesium, alcoholate. An organoaluminium compound is used as co-catalyst. The polymerizates are obtained in high to very high yields and the particle size distribution of the polymerizates can be controlled.</p> (57) Zusammenfassung <p>Zur Herstellung von Poly-1-olefinen, insbesondere von Polyethylen, wird ein Ziegler-Katalysator verwendet, dessen Übergangsmetallkomponente durch Umsetzung einer Übergangsmetallverbindung des Titans, Zirkons, Vanadins oder Chroms mit einer gelartigen Dispersion eines Magnesiumalkoholats hergestellt wurde. Als Cokatalysator dient eine aluminiumorganische Verbindung. Man erhält die Polymerisate in hoher bis sehr hoher Ausbeute und hat die Möglichkeit, die Teilchengrößenverteilung der Polymerisate zu steuern.</p>				

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines Poly-1-olefins

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Poly-1-olefins unter Verwendung eines Katalysators auf Basis einer gelartigen Magnesiumalkoholat-Dispersion.

Aus Magnesiumalkoholaten $Mg(OR^1)(OR^2)$ oder "komplexen" Magnesiumalkoholaten lassen sich durch Umsetzung mit Verbindungen des Titans, Zirkons, Vanadiums oder Chroms Feststoffe herstellen, die zusammen mit metallorganischen Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems hervorragende Katalysatoren für die Olefinpolymerisation ergeben.

Bekannt ist ein Verfahren zur Polymerisation von α -Olefinen in Gegenwart eines Mischkatalysators, dessen Komponente A durch Umsetzung von Magnesiumalkoholaten mit vierwertigen, halogenhaltigen Titanverbindungen hergestellt wurde (vgl. US 3644318). Die Magnesiumalkoholate werden in der Form eingesetzt, wie sie im Handel erhältlich sind. Die in diesen Verfahren erhältlichen Polymeren besitzen eine enge Molmassenverteilung.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung eines Zieglerkatalysators bekannt, bei welchem ein gelöstes Magnesiumalkoholat mit einer halogenhaltigen Ti- oder V-Verbindung und einem Übergangsmetallalkoholat umgesetzt wird (vgl. EP 319173). Die dabei entstehenden Katalysatorpartikel sind kugelförmig und besitzen eine mittlere Teilchengröße von 10 bis 70 μm .

Schließlich ist bekannt, als Übergangsmetallkomponente ein Produkt der Reaktion einer vierwertigen, halogenhaltigen Titanverbindung mit einem Magnesiumalkoholat, welches

mindestens 40 Gew.-% Teilchen eines Durchmessers kleiner 63 μm enthält, zu verwenden (vgl. EP 223011). Ein Magnesiumalkoholat mit dieser Korngröße erhält man unter anderem durch Mahlen eines Handelsproduktes in einer Kugelmühle. Das Magnesiumalkoholat wird als Suspension in einem inerten Kohlenwasserstoff eingesetzt. Indessen befriedigen die bekannten Katalysatoren noch nicht.

Es wurde gefunden, daß man Katalysatoren mit hoher bis sehr hoher Aktivität und mit der Möglichkeit, die Teilchengrößenverteilung des Polymerisats zu steuern, erhält, wenn man das Magnesiumalkoholat als gelförmige Dispersion einsetzt.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Poly-1-olefins durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel $\text{R}^4\text{CH}=\text{CH}_2$, in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase, bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C und einem Druck von 0,5 bis 50 bar, in Gegenwart eines Katalysators, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkohlats mit einer Übergangsmetallverbindung (Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe I, II oder III des Periodensystems (Komponente b) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchführt, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, daß eine Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadium oder des Chroms mit einer gelartigen Dispersion des Magnesiumalkohlats in einem inerten, gesättigten Kohlenwasserstoff umgesetzt wurde.

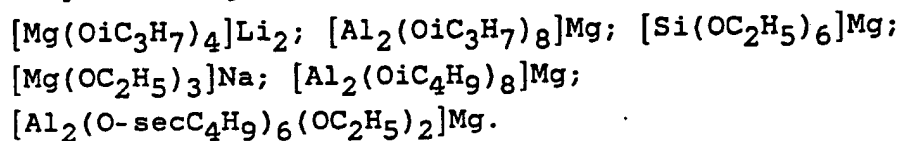
Die Erfindung betrifft weiterhin den in diesen Verfahren eingesetzten Katalysator.

Zur Herstellung der Komponente a wird ein im Handel erhältlichches Magnesiumalkoholat verwendet.

Dieses Magnesiumalkoholat kann ein "einfaches" Magnesiumalkoholat der Formel $\text{Mg}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$ sein, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispiele sind $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Mg}(\text{OnC}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OnC}_3\text{H}_7)$. Es kann auch ein "einfaches" Magnesiumalkoholat der Formel $\text{Mg}(\text{OR})_n\text{X}_m$ verwendet werden, in der $\text{X} = \text{Halogen}$, $(\text{SO}_4)_{1/2}$, OH , $(\text{CO}_3)_{1/2}$, $(\text{PO}_4)_{1/3}$, Cl ist, R die oben genannte Bedeutung von R^1 oder R^2 hat und $n + m = 2$ ist.

Es kann jedoch auch ein "komplexes" Magnesiumalkoholat eingesetzt werden.

Als "komplexes" Magnesiumalkoholat wird ein Magnesiumalkoholat bezeichnet, das neben Magnesium mindestens ein Metall der 1. bis 4. Hauptgruppe des Periodensystems enthält. Beispiele für ein derartiges komplexes Magnesiumalkoholat sind:



Die Herstellung der komplexen Magnesiumalkoholate (Alkoxosalze) erfolgt nach bekannten Methoden. Für die Herstellung seien folgende Beispiele genannt:

1. Man läßt zwei Metallalkoholate in einem geeigneten Lösemittel aufeinander einwirken, zum Beispiel

$$2\text{Al}(\text{OR})_3 + \text{Mg}(\text{OR})_2 \rightarrow [\text{Al}_2(\text{OR})_8]\text{Mg}$$
2. Auflösen von Magnesium in einer alkoholischen Lösung eines Metallalkoholats

$$2\text{LiOR} + \text{Mg} + 2 \text{ROH} \rightarrow [\text{Mg}(\text{OR})_4]\text{Li}_2 + \text{H}_2$$
3. Gleichzeitiges Auflösen zweier Metalle in Alkohol

$$8 \text{ROH} + \text{Mg} + 2 \text{Al} \rightarrow [\text{Al}_2(\text{OR})_8]\text{Mg} + 4 \text{H}_2$$

Bevorzugt verwendet werden die einfachen Magnesiumalkoholate, insbesondere $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ und $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. Das Magnesiumalkoholat wird in reiner Form eingesetzt.

Handelsübliches $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ hat im allgemeinen folgende Spezifikation:

Mg-Gehalt	21-22 Gew.-%
Summe $\text{Mg}(\text{OH})_2$	
MgCO_3	≤ 1 Gew.-%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Gehalt	$< 0,3$ Gew.-%

Der mittlere Korndurchmesser liegt bei 500 μm . 90 % der Partikel haben einen Korndurchmesser im Bereich von 200 bis 1200 μm .

Das Magnesiumalkoholat wird in einem inerten gesättigten Kohlenwasserstoff suspendiert. Die Suspension wird unter Schutzgas (Ar, N_2) in einem Reaktor mittels eines hochoberflächigen Dispergators (z.B. ®Ultra-Turrax oder ®Dispax, IKA-Maschinenbau Janke & Kunkel GmbH) in eine gelartige Magnesiumalkoholat-Dispersion überführt.

Diese Dispersion unterscheidet sich von der Suspension in zwei wesentlichen Merkmalen. Sie ist wesentlich viskoser als die Suspension und gelförmig, und das dispergierte Magnesiumalkoholat sedimentiert im Gegenstaz zum suspendierten Magnesiumalkoholat sehr viel langsamer, und sehr viel weniger (einige Stunden, Volumen des überstehenden Kohlenwasserstoffs bei suspendiertem Magnesiumalkoholat ca. 80 Vol-%, bei dispergierten Magnesiumalkoholat ca. 10 Vol-% bei gleichen Gehalt (131 g/l dm^3)).

Das dispergierte Magnesiumalkoholat kann man auch durch mechanische Zerkleinerung mit Glaskugeln ($\varnothing 1$ cm) in einem Rundkolben herstellen, wobei der Kolbeninhalt mit einem

zweiflügeligen Rührer bewegt wird. Dieses Verfahren ist allerdings sehr zeitaufwendig.

Als inerter gesättigter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, sowie ein aromatischer Kohlenwasserstoff wie Toluol, Xylol; auch hydrierte Dieselöl- oder Benzinfraktionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind, sind brauchbar.

Die gelartige Dispersion wird dann in einer Stufe oder in mehreren Stufen mit einer Ti-Verbindung (TiCl_4 , Ti(OR)_4 u.a.), Zr-Verbindung (Zr(OR)_4 u.a.), V-Verbindung (VCl_4 , VOCl_3 u.a.) oder Cr-Verbindung (CrO_2Cl_2 u.a.) umgesetzt.

Dabei wird das Magnesiumalkoholat mit der Übergangsmetallverbindung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, vorzugsweise von 60 bis 90 °C, in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoffs unter Rühren umgesetzt. Auf 1 mol Magnesiumalkoholat werden 0,9 bis 5 mol Übergangsmetallverbindung eingesetzt, vorzugsweise 1,4 bis 3,5 mol Übergangsmetallverbindung auf 1 mol Magnesiumalkoholat.

Die Reaktionsdauer beträgt 0,5 bis 8 Stunden, vorzugsweise 2 bis 6 Stunden.

Man erhält einen in Kohlenwasserstoff unlöslichen, magnesium- und übergangsmetallhaltigen Feststoff, der als Komponente a bezeichnet wird.

Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisationskatalysators erfolgt durch Zusammenbringen der Komponente a und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe I, II oder III des Periodensystems (Komponente b).

Die Komponente a kann als Suspension direkt mit der Komponente b umgesetzt werden; sie kann jedoch auch zunächst als Feststoff isoliert, gelagert und zur späteren Weiterverwendung wieder suspendiert werden.

Vorzugsweise verwendet man als Komponente b aluminiumorganische Verbindungen. Als aluminiumorganische Verbindungen eignen sich chlorhaltige aluminiumorganische Verbindungen, die Dialkylaluminiummonochloride der Formel R_2AlCl oder Alkylaluminiumsesquichloride der Formel $R_3Al_2Cl_2$, worin R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist. Als Beispiele seien genannt $(C_2H_5)_2AlCl$, $(iC_4H_9)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden als aluminiumorganische Verbindungen chlorfreie Verbindungen eingesetzt. Hierfür eignen sich einerseits die Umsetzungsprodukte von Aluminiumtrialkylen oder Aluminiumdialkylhydriden mit Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise $Al(iC_4H_9)_3$ oder $Al(iC_4H_9)_2H$, mit 4 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Diolefinen, vorzugsweise Isopren. Beispielsweise sei Aluminiumisoprenyl genannt.

Andererseits eignen sich als solche chlorfreie aluminiumorganische Verbindungen Aluminiumtrialkyle AlR_3 oder Aluminiumdialkylhydride der Formel AlR_2H , in denen R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele sind $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(iC_4H_9)_2H$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(C_2H_5)(C_{12}H_{25})_2$, $Al(iC_4H_9)(C_{12}H_{25})_2$.

Es können auch Mischungen von metallorganischen Verbindungen von Metallen der I., II. oder III. Gruppe des

Periodensystems, insbesondere Mischungen verschiedener aluminiumorganischer Verbindungen eingesetzt werden.

Beispielsweise seien folgende Mischungen genannt:

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$,
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ und $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$,
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$,
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$,
 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{iC}_4\text{H}_9)$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und
Auluminiumisoprenyl (Umsetzungsprodukt von Isopren mit
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ oder $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$).

Das Mischen der Komponente a und der Komponente b kann vor der Polymerisation in einem Rührkessel bei einer Temperatur von -30°C bis 150°C , vorzugsweise -10 bis 120°C erfolgen. Es ist auch möglich, die beiden Komponenten direkt im Polymerisationskessel bei einer Temperatur von 20 bis 200°C zu vereinigen. Die Zugabe der Komponente b kann jedoch auch in zwei Schritten erfolgen, indem vor der Polymerisationsreaktion die Komponente a mit einem Teil der Komponente b einer Temperatur von -30°C bis 150°C voraktiviert wird und die weitere Zugabe der Komponente b in dem Polymerisationsreaktor bei einer Temperatur von 20 bis 200°C erfolgt.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Polymerisationskatalysator wird zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel $\text{R}^4\text{-CH=CH}_2$, in der R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, eingesetzt, beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten-(1), Hexen-(1), 4-Methylpenten-(1), Octen-(1).

Vorzugsweise wird Ethylen allein oder als Gemisch von mindestens 50 Gew.-% Ethylen und maximal 50 Gew.-% eines anderen 1-Olefins der obigen Formel polymerisiert.

Insbesondere wird Ethylen allein oder ein Gemisch von mindestens 90 Gew.-% Ethylen und maximal 10 Gew.-% eines anderen 1-Olefins der obigen Formel polymerisiert.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C, vorzugsweise 50 bis 150 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 50 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 30 bar.

Dabei wird die Komponente a in einer Konzentration, bezogen auf Übergangsmetall, von 0,0001 bis 1, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 mmol Übergangsmetall pro dm³ Dispergiermittel angewendet. Die metallorganische Verbindung wird in einer Konzentration von 0,1 bis 5 mmol, vorzugsweise 0,5 bis 4 mmol pro dm³ Dispergiermittel verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Die Suspensionspolymerisation wird in einem für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchlichen inerten Dispergiermittel durchgeführt, beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt. Weiterhin können Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind, benutzt werden.

Die Gasphasenpolymerisation kann direkt oder nach Vorpolymerisation des Katalysators in einem Suspensionsverfahren durchgeführt werden.

Die Molmasse des Polymerisats wird in bekannter Weise geregelt, vorzugsweise wird dazu Wasserstoff verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt infolge der hohen Aktivität des verwendeten Katalysators Polymerisate mit sehr geringem Übergangsmetall- und Halogengehalt und daher äußerst guten Werten im Farbbeständigkeits- und Korrosionstest.

Ferner ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, die Katalysatoren so herzustellen, daß damit die Korngrößenverteilung und in gewissem Umfang auch die Kornform des entstehenden Polymerpulvers eingestellt werden kann.

Man erhält im allgemeinen eine verbesserte Kornmorphologie, hohe mittlere Korndurchmesser (d_{50} -Werte), enge Korngrößenverteilung, keine Grob- und Feinanteile, und hohe Katalysatorproduktivitäten. Die Schüttdichten sind vergleichbar zum Stand der Technik.

Somit können beim Einsatz dieser gelförmigen Dispersionen der Magnesiumalkoholate die morphologischen Eigenschaften des Polymerpulvers beeinflußt werden, was für ein technisches Verfahren Vorteile bringt (Filtration des Polymerpulvers ist einfacher, die Restgehalte an Dispersionsmittel sind geringer, dadurch ist der Energieaufwand zum Trocknen geringer), der Transport des Polymerpulvers in der Anlage ist einfacher, die Rieselfähigkeit ist besser, der Feinanteil in den Zyklonen der Trockner ist geringer). Die hohe Katalysatorproduktivität ergibt geringere Katalysatorrestgehalte im Produkt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Bei den Beispielen wurde zur Kontaktherstellung und zur Polymerisation eine hydrierte Dieselölfraction mit einem Siedebereich von 130 bis 170 °C verwendet.

Die Verhältnisse Mg:Ti:Cl zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden nach üblichen, analytischen Verfahren bestimmt.

Der zur Berechnung der Katalysatorproduktivität KA (S. Tabellen) erforderliche Titangehalt pro Masse des Katalysators wurde folgendermaßen ermittelt:

Aus der Katalysator-Suspension wurde ein bestimmtes Volumen pipettiert. Der Katalysator wurde mit Schwefelsäure hydrolysiert und der Titangehalt nach bekannten Methoden bestimmt.

Ergebnis: Titangehalt (mmol) pro Volumeneinheit (cm^3).

Aus der Suspension entnahm man eine zweite Probe mit der Pipette, zog das Suspensionsmittel im Vakuum ab und wog den Feststoff.

Ergebnis: Feststoff (g) pro Volumeneinheit (cm^3).

Damit erhält man durch Quotientenbildung mmol Ti/g Katalysator.

Beispiel 1

1,2 mol $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (≈ 137 g) wurden in $1,0 \text{ dm}^3$ (l) Dieselöl suspendiert. Die Suspension wurde in einem zylindrischen Glasgefäß unter Schutzgas (Ar , N_2), um Feuchtigkeit und Luft (O_2) auszuschließen, mit einem hochtourigen Dispergator in eine Dispersion überführt (Dauer ca. 3 h). Die Dispersion hatte eine gelartige Konsistenz. Es war ohne Schwierigkeit der Unterschied zwischen Suspension und Dispersion zu erkennen.

Vergleichsbeispiel A

Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung einer $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Suspension.

In einem 2 dm² Rührgefäß mit Rückflußkühler, 2-flügeligen Blatt-Rührer und Schutzgasüberlagerung (Ar) wurden 57 g Mg(OC₂H₅)₂ in 0,5 dm³ (1) Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 120-140 °C) suspendiert. Die Suspension wurde auf 85 °C gebracht. Die Rührerdrehzahl wurde bei 350 Upm (optimale Rührerdrehzahl bei Einsatz suspendierten Mg-alkoholats; setzt man die Rührerdrehzahl herunter, so entstehen inhomogene, unbrauchbare Katalysatoren) eingestellt. Während 4 h wurden 0,15 mol TiCl₄ in 350 cm³ Dieselöl zudosiert.

Danach wurde die entstandene Suspension 1 h auf 110 °C erhitzt. Dann wurde ein Gemisch von 0,2 mol Al(C₂H₅)Cl₂ und 0,2 mol Al(C₂H₅)Cl in 400 cm³ Dieselöl während 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Temperatur weitere 2 h bei 110 °C gehalten. Damit war die Herstellung der Katalysatorkomponente a abgeschlossen. Die Feststoff-Suspension ließ man auf Raumtemperatur abkühlen. Das molare Verhältnis betrug: Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,3:2,4. Diese Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 2.1.

Beispiel 2

Nach dem Verfahren gemäß Vergleichsbeispiel A wurde ein Katalysator unter Verwendung der nach Beispiel 1 hergestellten gelartigen Mg(OC₂H₅)₂-Dispersion (hier liegt keine Korngrößen-Verteilung vor; der mittlere Korndurchmesser liegt bei ≤ 1 µm) hergestellt. Das molare Verhältnis betrug etwa: Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,3:2,4. Diese Katalysatorkomponente erhielt die Operations-Nummer 2.2.

Beispiel 3

In einem 2 dm³ Rührgefäß mit Rückflußkühler, Rührer und Schutzgasüberlagerung (Ar) wurden 57 g Mg(OC₂H₅)₂ in 0,5 dm³ Dieselöl dispergiert. Die gelartige Dispersion wurde auf 85 °C gebracht. Die Rührerdrehzahl wurde auf 150 Upm eingestellt. Während 4 h wurden 0,15 Mol TiCl₄ in 350 cm³ Dieselöl zudosiert.

Die nachfolgende Umsetzung der entstandenen Suspension mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ wurde wie im Vergleichsbeispiel A beschrieben durchgeführt.

Das molare Verhältnis betrug etwa $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,3:2,4$. Diese Katalysatorkomponente erhielt die Operations-Nummer 2.3.

Beispiel 4

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 3, jedoch wurde die Reaktion bei 85 °C bei einer Rührerdrehzahl von 75 Upm durchgeführt.

Das molare Verhältnis betrug $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} = 1:0,3:2$. Diese Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 2.4.

Wenn man von einer Magnesiummethylat-Suspension wie im Vergleichsbeispiel A ausgeht und die Rührerdrehzahl verändert (vgl. Beispiele 2 bis 4), so erhält man unbrauchbare Katalysatoren, weil sich das suspendierte Magnesiummethylat nicht gleichmäßig umsetzt und damit keine homogene Katalysator-Suspension entsteht. Wenn man die Rührerdrehzahl steigert (> 350 Upm), so erhält man homogene Katalysatoren, die aber ein sehr feines Polymerpulver bilden und somit wiederum nicht optimal sind.

Vergleichsbeispiel B

Vergleichsbeispiel A wurde wiederholt unter Verwendung einer $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Suspension aus feinteiligem $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ($d_{50} \approx 6 \mu\text{m}$). Das molare Verhältnis $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl}$ war etwa $1:0,3:2,4$. Diese Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 2.5.

Die Suspension war milchig trübe, während die $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion nur leicht trübe war (Tyndall-Phänomen).

Beispiel 5

Polymerisationsversuche mit den Katalysatoren
Operations-Nummer 2.1 bis 2.4 und 2.5.

Die Polymerisationsversuche wurden in einem 200 dm³ Reaktor diskontinuierlich durchgeführt. Dieser Reaktor war mit einem Impellerührer und Stromstörer ausgestattet.

Die Temperatur im Reaktor wurde gemessen und automatisch konstant gehalten. Polymerisationstemperatur 85 ± 1 °C. Die Polymerisationsreaktion wurde in folgender Weise durchgeführt:

In den mit N₂ überlagerten Reaktor wurden 100 dm³ Dieselöl eingefüllt und auf 85 °C aufgeheizt. Unter N₂ wurde dann der Cokatalysator (Al(C₂H₅)₃) zugegeben, so daß im Reaktor eine Cokatalysatorkonzentration von 0,14 mmol/dm³ vorlag. Danach wurde die Katalysatorkomponente a zugegeben, wobei der Katalysatorgehalt ~ 1 mmol/dm³ im Dieselöl betrug. Der Katalysatorgehalt wurde in g-Atom Titan angegeben. Der Titangehalt in der Feststoff-Suspension wurde kolorimetrisch bestimmt.

Der Reaktor wurde mehrmals bis 8 bar mit H₂ (Wasserstoff) beaufschlagt und wieder entspannt, um den Stickstoff vollständig aus dem Reaktor zu entfernen (der Vorgang wurde durch Messung der H₂-Konzentration im Gasraum des Reaktors kontrolliert, die schließlich 95 Vol-% anzeigte). Die Polymerisation wurde durch Öffnen des Ethyleneingangs gestartet. Über die gesamte Polymerisationszeit wurde Ethylen in einer Menge von 7,0 kg/h zugeführt. Im Gasraum des Reaktors wurde der Gehalt an Ethylen und Wasserstoff ständig gemessen und die Volumenanteile konstant gehalten, indem Wasserstoff entsprechend dosiert wurde (Vol-% H₂ = 50; Vol-% C₂H₄ = 45).

Die Polymerisation wurde beendet, wenn der Gesamtdruck 9,5 bar erreicht hatte. Der Reaktorinhalt wurde auf ein Filter abgelassen. Das mit Dieselöl behaftete Polymere wurde

mehrere Stunden im Stickstoffstrom getrocknet.
Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Korngrößen-Verteilung des Polymerpulvers, die in Tab. 2 angegeben ist (entsp. DIN 66144), zeigt den starken Anstieg des d_{50} -Wertes bei paralleler Verschiebung der Kurven. Das bedeutet, daß die Korngrößen-Verteilung gleich bleibt, nur der mittlere Korndurchmesser ist angestiegen. Deshalb nehmen die Feinanteile ($< 100 \mu\text{m}$) stark ab, was besonders vorteilhaft ist.

Es ist außerdem erkennbar, daß die Katalysatorproduktivität stark ansteigt bei gleichzeitigen Anstieg der Schmelzindex-Werte bei gleichem Wasserstoff-Gehalt im Gasraum des Reaktors.

Alle erhaltenen Produkte besaßen nach GPC-Messungen eine enge Molmassenverteilung. Die M_w/M_n -Werte lagen zwischen 5 und 6. Es handelte sich also um Spritzguß-Produkte.

Vergleichsbeispiel C

In einem 2 dm^3 Rührgefäß mit Rückflußkühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Schutzgasüberlagerung (Ar) wurden 57 g $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in $0,5 \text{ dm}^3$ (1) Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich $120\text{-}140^\circ\text{C}$) suspendiert. Die Suspension wurde auf 85°C gebracht. Die Rührerdrehzahl wurde bei 350 Upm eingestellt. Während 4 h wurde 1,0 mol TiCl_4 (unverdünnt) zugetropft. Nach Zugabe des TiCl_4 ließ man den Ansatz 1 h bei den vorstehend angegebenen Bedingungen nachreagieren. Die gebildete Feststoff-Suspension wurde mehrmals mit frischem Dieselöl bei 60°C gewaschen, bis der Titangehalt im Suspensionsmittel weniger als 10 mmol betrug. Als das erreicht war, ließ man die Feststoff-Suspension auf Raumtemperatur abkühlen.

Das molare Verhältnis Mg:Ti:Cl betrug etwa: 1:0,085:2,1
Diese Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-
Nummer 3.1

Beispiel 6

Die Herstellung der Katalysatorkomponente a erfolgte
entsprechend Vergleichsbeispiel C unter Verwendung einer
gelartigen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion, jedoch mit dem
Unterschied der Rührerdrehzahl von 75 Upm. Das molare
Verhältnis Mg:Ti:Cl betrug etwa: 1:0,17:2,4
Diese Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-
Nummer 3.2

Beispiel 7

Polymerisationsversuche mit den Katalysatoren Op.Nr. 3.1,
3.2 wurden wie in Beispiel 5 beschrieben durchgeführt.
Unterschiedlich waren die Katalysator- und Cokatalysator-
Stoffmengen und die Zusammensetzung im Gasraum des Reaktors
(Vol % H_2 = 36 Vol % C_2H_4 = 60). Die Ergebnisse sind in
Tabelle 3 zusammengestellt. Die Daten der Siebanalyse sind
in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel D

In einem 2 dm³ Rührgefäß mit Rückflußkühler, 2-flügeligem
Blatt-Rührer und Schutzgasüberlagerung (Ar) wurden 57 g
 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in 0,5 dm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion
mit Siedebereich 140-170°C) suspendiert. Die Suspension
wurde auf 120°C gebracht. Die Rührerdrehzahl wurde auf
350 Upm eingestellt. Während 5 h wurden 0,65 mol Ti/Cl₄
(unverdünntes TiCl_4) gleichmäßig zugegeben. Anschließend
wurde der Ansatz 60 h bei 120°C gerührt. Danach wurde er
auf 70°C abgekühlt und der Feststoff so lange mit frischem
Dieselöl gewaschen, bis der Titangehalt im Dieselöl
(gelöste Titanverbindung) < 5 mmol/dm³ betrug. Bei dieser

Verfahrensweise wurde bei 120°C Ethylchlorid abgespalten. Diese Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 4.1. $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} = 1:1,3:3,6$.

Vergleichsbeispiel E

Vergleichsbeispiel D wurde wiederholt unter Verwendung einer feinteiligen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ -Suspension ($d_{50} \approx 6 \mu\text{m}$). Diese Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 4.2. $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:1,3:3,6$.

Beispiel 8

Herstellung der Katalysatorkomponente a

Vergleichsbeispiel D wurde wiederholt unter Verwendung einer $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion. Die Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 4.3. $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:1,3:4$.

Beispiel 9

Polymerisationsversuche wurden mit den Katalysatorkomponenten a Operations-Nummer 4.1 - 4.3 durchgeführt. Unterschiedlich war der Cokatalysator. Hier wurde Isoprenylaluminium (Handelsprodukt) eingesetzt. Die Stoffmengen von Katalysatorkomponente a und Cokatalysator, sowie die Zusammensetzung im Gasraum des Reaktors ($\text{Vol } \% \text{H}_2 = 55 \text{ Vol } \% \text{C}_2\text{H}_4 = 40$) mußten geändert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Alle erhaltenen Produkte besaßen nach GPC-Messungen eine breite Molmassenverteilung. Die M_w/M_n -Werte lagen zwischen 10 und 15. Es handelte sich also um Extrusionstypen.

Es ist erkennbar, daß sich die aus der gelartigen Dispersion hergestellte Katalysatorkomponente a in der

mittleren Korngröße (d_{50} -Wert) und der Katalysatorproduktivität vorteilhaft von den Katalysatorkomponenten a unterscheidet, welche aus einer Suspension grob- oder feinteiligen Magnesiumethylats hergestellt wurden.

Vergleichsbeispiel F

In einem 2 dm³ Rührgefäß mit Rückflußkühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Schutzgas-Überlagerung (Ar) wurden 57 g $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in 0,5 dm³ Dieselöl bei einer Rührerdrehzahl von 350 Upm suspendiert. Die Suspension wurde auf 85°C gebracht. Während 5,5 h wurden 1,25 mol TiCl_4 zugetropft. Nach Beendigung der TiCl_4 -Zugabe wurde der Ansatz 1 h bei 85°C gerührt. Bei 65°C wurde der Feststoff mit Dieselöl so lange gewaschen, bis der Ti-Gehalt im Dieselöl < 5 mmol/dm³ betrug. Man gab so viel Dieselöl zu, bis der ursprüngliche Füllstand im Rührgefäß erreicht war. Dann gab man 60 mmol $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ hinzu, erhöhte die Temperatur unter Rühren über 20 h. Diese Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 5.1. Das Mg:Ti:Cl-Verhältnis betrug etwa 1:0,135:2,15.

Vergleichsbeispiel G

Vergleichsbeispiel F wurde wiederholt unter Verwendung einer feinteiligen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Suspension ($d_{50} \approx 6 \mu\text{m}$).

Die Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 5.2. Das Mg:Ti:Cl-Verhältnis betrug etwa 1:0,14:2,15.

Beispiel 10

Der Katalysator wurde entsprechend Vergleichsbeispiel F hergestellt unter Verwendung einer $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion

Die Rührerdrehzahl betrug 350 Upm. Die Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 5.3. Das Mg:Ti:Cl-Verhältnis betrug etwa 1:0,20:2,3.

Beispiel 11

Beispiel 10 wurde wiederholt unter Verwendung einer $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion. Die Rührerdrehzahl betrug jedoch 75 Upm. Die Katalysatorkomponente a erhielt die Operations-Nummer 5.4. Das Mg:Ti:Cl-Verhältnis betrug etwa 1:0,28:2,4.

Beispiel 12

Polymerisationsversuche wurden mit den Katalysatorkomponenten a 5.1 bis 5.4 durchgeführt entsprechend Beispiel 5. Als Cokatalysator wurde Aluminiumtriisobutyl (Handelsprodukt) eingesetzt. Die Stoffmengen von Katalysatorkomponente a und Cokatalysator, sowie die Zusammensetzung im Gasraum des Reaktors (Vol % H_2 = 40; Vol % C_2H_4 = 55) mußten geändert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Nach GPC-Messungen bewirken diese Katalysatoren eine Molmassen-Verteilung mit M_w/M_n -Werten von 7-10.

Beispiel 13

Copolymerisationsversuche wurden mit der Katalysatorkomponente a 4.3 in einem 200 dm³ Reaktor diskontinuierlich durchgeführt. Dieser Reaktor war mit einem Impellerrührer und Stromstörer ausgestattet. Die Temperatur wurde automatisch geregelt. Die Versuchstemperatur betrug 85°C ± 1°C. Die Polymerisation wurde entsprechend Beispiel 5 durchgeführt. Vorlage: 100 dm³ Dieselöl Cokatalysator: Isoprenylaluminium Cokatalysatorkonzentration 1,2 mmol/dm³.

Vol % H₂ im Gasraum nach GC-Messung: 40 Vol %.
Ethylenzufuhr: 5 kg/h,
Reaktionszeit: 4 h.

Die Polymerisation wurde durch Öffnen der Ethylenzufuhr gestartet. 5 Minuten danach wurde das Comonomere zugegeben (s. Tabelle 5). Um den Comonomergehalt im Gasraum (GC-Messung) konstant zu halten, wurde Comonomeres kontinuierlich nachdosiert (s. Tabelle 5). Im Laufe der Zeit stieg der Druck im Reaktor an. Die Drücke nach 4 h sind in Tabelle 5 ebenfalls angegeben. Die Tabelle enthält weitere Angaben über Katalysatorproduktivität (KA), Schmelzindex (MFI) entsprechend DIN 53735 und Dichte (d) nach DIN 53479

Tabelle 1 Polymerisationsversuche 200 dm³ - Reaktor
 85°C, 100 dm³ Dieselöl, 7 kg/h Ethylen
 Druck (maximal) 9,5 bar, 50 Vol % Wasserstoff im Gasraum

Katalysator	n _k ¹⁾ [mmol]	n _{AlR₃} ²⁾ [mmol]	KA ³⁾ [kg/g]	MFI 190/5 ⁴⁾ [g/10']	SD ⁵⁾ [g/cm ³]	d ₅₀ ⁶⁾ [µm]
Op.Nr. 2.1	1	14	22 ⁷⁾	9,5	0,37	150
Op.Nr. 2.5	1,1	14	18 ⁷⁾	10,0	0,36	140
Op.Nr. 2.2	0,9	14	50 ⁸⁾	16	0,37	260
Op.Nr. 2.3	0,9	14	55 ⁸⁾	17	0,34	440
Op.Nr. 2.4	0,9	14	50 ⁸⁾	16	0,31	480

- 1) Stoffmenge Katalysator in mmol Übergangsmetall (Ti)-Verbindung
- 2) Stoffmenge Cokatalysator (Al(C₂H₅)₃)
- 3) Katalysatorproduktivität (kg PE/g Katalysator)
- 4) Schmelzindex nach DIN 53735
- 5) Schüttdichte nach DIN 53468
- 6) d₅₀-Wert aus log. Normalverteilung nach DIN 66144
- 7) Ti-Gehalt des Katalysators: 1,47 mMol/g
- 8) Ti-Gehalt des Katalysators: 1,73 mMol/g

Tabelle 2 Korngrößen-Verteilungs-Analyse der PE-Pulver
Einwaage: 100 g; Auswaage in g auf dem angegebenen Sieb

Komponente a		2.1	2.5	2.2	2.3	2.4
Op. Nr.	Sieb					
	1000 µm	-	-	-	4,0	10,3
	800 µm	-	-	-	4,6	8,8
	600 µm	-	-	1,0	4,8	10,4
	500 µm	-	-	3,5	16,4	15,9
	400 µm	-	-	4,3	29,5	24,4
	300 µm	2,6	2,9	21,5	22,5	19,5
	250 µm	5,1	4,3	21,4	8,3	5,3
	200 µm	13,4	15,2	28,1	8,2	4,0
	150 µm	29,2	28,8	15,1	1,5	1,0
	100 µm	34,8	34,2	4,8	0,3	0,2
	63 µm	13,5	12,5	-	-	-
	< 63 µm	1,5	2,0	0,2	-	-
	d ₅₀ /µm	150	140	260	440	480
	< 100 µm/Gew.-%	15	14,5	0,2	< 0,1	< 0,1

Tabelle 3 Polymerisationsversuche 200 dm³ - Reaktor
 85°C, 100 dm³ Dieselöl, 7 kg/h Ethylen
 Druck (maximal) 9,5 bar, 36 Vol % Wasserstoff im Gasraum

Katalysator	n _k ¹⁾ [mmol]	n _{AlR₃} ²⁾ [mmol]	KA ³⁾ [kg/g]	MFI 190/5 ⁴⁾ [g/10']	SD ⁵⁾ [g/cm ³]	d ₅₀ ⁶⁾ [µm]
Op.Nr. 3.1	2	40	25 ⁷⁾	6,0	0,38	160
Op.Nr. 3.2	2	40	45 ⁸⁾	6,0	0,38	290

Legenden s. Tabelle 1

7) Ti-Gehalt des Katalysators: 0,85 mmol/g

8) Ti-Gehalt des Katalysators: 1,7 mmol/g

Korngrößen-Verteilungen s. Tabelle 2

Nach GPC-Messungen handelt es sich um Produkte mit enger Molmassenverteilung und M_w/M_n-Werten zwischen 4,5 und 5,5

Tabelle 4 Polymerisationsversuche 200 dm³ - Reaktor
 85°C, 100 dm³ Dieselöl, 7 kg/h Ethylen
 Druck (maximal) 9,5 bar, 55 Vol % Wasserstoff im Gasraum

Katalysator	n _k ¹⁾ [mmol]	n _{AlR₃} ⁹⁾ [mmol]	K _A ³⁾ [kg/g]	MFI 190/5 ⁴⁾ [g/10']	s _D ⁵⁾ [g/cm ³]	d ₅₀ ⁶⁾ [μm]
Op.Nr. 4.1	9	100	10	2,8	0,37	190
Op.Nr. 4.2	9	100	11	3,0	0,38	210
Op.Nr. 4.3	9	100	25	4,0	0,35	350

Legenden s. Tabelle 1

Abweichend sind

9) Cokatalysator: Isoprenylaluminium

Tabelle 5 Polymerisationsversuche 200 dm³ - Reaktor
85°C, 100 dm³ Dieselöl, 7 kg/h Ethylen
Druck (maximal) 9,5 bar, 50 Vol % Wasserstoff im Gasraum

Katalysator	n _k ¹⁾ [mmol]	n _{AlR₃} ¹⁰⁾ [mmol]	KA ³⁾ [kg/g]	MEI 190/5 ⁴⁾ [g/10']	SD ⁵⁾ [g/cm ³]	d ₅₀ ⁶⁾ [µm]
Op.Nr. 5.1	1,5	25	30	3,0	0,34	150
Op.Nr. 5.2	1,5	25	30	3,5	0,32	160
Op.Nr. 5.3	1,0	20	50	4,0	0,30	280
Op.Nr. 5.4	1,0	20	50	4,5	0,30	290

Legenden s. Tabelle 1

Abweichend sind

10) Cokatalysator: Triisobutylaluminium

Tabelle 6 Polymerisationsversuche 200 dm³ - Reaktor
 85°C, 100 dm³ Dieselöl, 5 kg/h Ethylen
 40 Vol % Wasserstoff im Gasraum
 Katalysator Op. Nr. 4.3

Comonomeres	Volumen Comonomeres nach 5 Min./dm ³	Volumen Comonomeres Nachdosierung/dm ³	n_K [mmol]	n_{AIR_3} [mmol]	P [bar]	KA [kg/g]	MEI/190/5 [g/10']	d [g/cm ³]	SD [g/cm ³]	d ₅₀ [µm]
Propen	0,5	2,9	0,15	120	4	35	1,4	0,935	0,37	390
1-Buten	0,45	1,3	0,15	120	4	33	1,2	0,940	0,35	370
1-Hexen	0,8	4,2	0,20	150	5	36	1,1	0,941	0,35	390
1-Octen	1,1	8,9	0,25	300	6	32	1,2	0,941	0,34	380

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Poly-1-olefins durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel $R^4CH=CH_2$, in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase, bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C und einem Druck von 0,5 bis 50 bar, in Gegenwart eines Katalysators, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung (Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe I, II oder III des Periodensystems (Komponente b) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchführt, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, daß eine Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadins oder des Chroms mit einer gelartigen Dispersion des Magnesiumalkoholats in einem inerten gesättigten Kohlenwasserstoff umgesetzt wurde.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein einfaches Magnesiumalkoholat der Formel $Mg(OR^1)(OR^2)$ in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Magnesiumalkoholat $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OnC_3H_7)_2$ oder $Mg(OiC_3H_7)_2$ ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP91/00966

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.5	C08F 10/00	C08F 4/654
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.5	C08F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP-A-0 223 011 (RUHRCHEMIE AG) 27 May 1987 see claims 1,3,4,5,6,8,11; example 1 (cited in the application)	1

A	DE-A-3 323 729 (HOECHST) 10 January 1985 see claims; example 1	1

A	FR-A-2 016 081 (HOECHST) 30 April 1970 see claims 1-9; example 1, & US-A-3 644 318	1

A	EP-A-0 095 138 (HOECHST) 30 November 1983 see claims 1,2,5,6; example 1; comparison example A	1

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
9 August 1991 (09.08.91)	17 September 1991 (17.09.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9100966
SA 47572

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/09/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0223011	27-05-87	DE-A- 3538099	30-04-87
DE-A- 3323729	10-01-85	None	
FR-A- 2016081	30-04-70	DE-A- 1795197	31-05-72
		DE-A- 1928772	10-12-70
		AT-A- 291559	15-06-71
		BE-A- 737778	23-02-70
		CH-A- 524645	30-06-72
		GB-A- 1275142	24-05-72
		NL-A- 6912466	24-02-70
		SE-B- 371200	11-11-74
		US-A- 3644318	22-02-72
EP-A- 0095138	30-11-83	DE-A- 3219117	24-11-83
		AU-A- 1484183	24-11-83
		JP-A- 58213008	10-12-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Akte hen PCT/EP 91/00966

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.C1.5 C 08 F 10/00 C 08 F 4/654		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	C 08 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP-A-0 223 011 (RUHRCHEMIE AG) 27. Mai 1987, siehe Patentansprüche 1,3,4,5,6,8,11; Beispiel 1 (in der Anmeldung erwähnt) ---	1
A	DE-A-3 323 729 (HOECHST) 10. Januar 1985, siehe Patentansprüche; Beispiel 1 ---	1
A	FR-A-2 016 081 (HOECHST) 30. April 1970, siehe Patentansprüche 1-9; Beispiel 1, & US-A-3 644 318 ---	1
A	EP-A-0 095 138 (HOECHST) 30. November 1983, siehe Patentansprüche 1,2,5,6; Beispiel 1; Vergleichsbeispiel A -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center;">09-08-1991</div>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center;">17. 09. 91</div>	
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; margin-right: 20px;">M. PEIS</div> <div style="font-family: cursive; font-size: 1.5em;">M. Pez</div> </div>	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100966
SA 47572

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/09/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0223011	27-05-87	DE-A- 3538099	30-04-87
DE-A- 3323729	10-01-85	Keine	
FR-A- 2016081	30-04-70	DE-A- 1795197	31-05-72
		DE-A- 1928772	10-12-70
		AT-A- 291559	15-06-71
		BE-A- 737778	23-02-70
		CH-A- 524645	30-06-72
		GB-A- 1275142	24-05-72
		NL-A- 6912466	24-02-70
		SE-B- 371200	11-11-74
		US-A- 3644318	22-02-72
EP-A- 0095138	30-11-83	DE-A- 3219117	24-11-83
		AU-A- 1484183	24-11-83
		JP-A- 58213008	10-12-83

EPO FORM 10473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.